





Method for reducing the quantity of residual monomers in aqueous polymeric dispersions

Patent number: DE19839199
Publication date: 2000-03-02
Inventor: HEIBEL CLAUDIA [DE]; BAUMSTARK ROLAND [DE]; DOBBELAAR JOHANNES [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- international: C08F6/10
- european: C08F6/00D
Application number: DE19981039199 19980828
Priority number(s): DE19981039199 19980828

Also published as:

 WO0012569 (A1)
 EP1117702 (A1)
 US6433132 (B1)
 EP1117702 (B1)

Abstract of DE19839199

The invention relates to a method for reducing the quantity of residual monomers in aqueous polymeric dispersions by aftertreatment with an initiator system essentially comprising: a) 0.001 to 5 % by weight, in relation to the overall amount of monomers used for the production of the polymeric dispersion, of a1) an oxidant $R<1>OOH$, wherein $R<1>$ represents hydrogen, a C1- to C8-alkyl group or a C6- to C12-aryl group and/or a2) a compound releasing hydrogen peroxide in an aqueous medium and b) 0.005 to 5 % by weight of a reducing agent, in relation to the overall amount of monomers used in the production of the polymeric dispersion, produced from b1) an aldehyde $R<2>CH=O$, wherein $R<2>$ represents a C1- to C12-alkyl group, containing functional groups and/or may be olefinically unsaturated and b2) an inorganic dithionite and c) catalytic portions of a multivalent metal ion that can be present in several valence states.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**

⑩ **DE 198 39 199 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 08 F 6/10

②① Aktenzeichen: 198 39 199.4
②② Anmeldetag: 28. 8. 1998
②③ Offenlegungstag: 2. 3. 2000

DE 198 39 199 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Heibel, Claudia, Dr., 69469 Weinheim, DE;
Baumstark, Roland, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Dobbelaar, Johannes, Dr., 67157 Wachenheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen

⑤⑦ Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, das im wesentlichen
a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge

a₁) eines Oxidationsmittels

R^1OOH ,

worin R^1 Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe bedeutet, und/oder

a₂) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und

b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Reduktionsmittels, hergestellt aus

b₁) einem Aldehyd

$R^2CH=O$,

worin R^2 eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe bedeutet, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, und

b₂) einem anorganischen Dithionit und

c) katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, umfaßt.

DE 198 39 199 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Redoxinitiatorsystem.

- 5 Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew.-% aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und bevorzugt von 98 bis 99 Gew.-% geführt wird, noch einen unerwünschten Anteil an nichtpolymerisierten freien Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem

- 10 niedrigen Gehalt an Restmonomeren bei gleichbleibenden Verarbeitungs- und Anwendungseigenschaften. Neben nichtchemischen Methoden stehen unterschiedlichste chemische Methoden zur Absenkung von Restmonomerengehalten wässriger Polymerdispersionen zur Verfügung.

- EP-B 563 726 lehrt für die Reduktion des Restmonomeregehaltes in wässrigen Dispersionen auf Polyvinylesterbasis ein Verfahren, bei dem man die monomeren Vinylestereinheiten durch selektive Verseifung in die Carboxylate und Acetaldehyd spaltet und bei erhöhter Temperatur den Acetaldehyd, oder vorzugsweise gleichzeitig unverseifte restmonomere Vinylester und Acetaldehyd abdestilliert.

- 15 Gemäß US-A 4 529 753 erfolgt die Reduzierung der Restmonomeregehalte in wässrigen Polymerdispersionen mit einem Redoxsystem, bestehend aus einem radikalbildenden Oxidationsmittel, wie beispielsweise einem organischen Peroxid, einem Reduktionsmittel, wie beispielsweise reduzierenden Zucker- oder Schwefelverbindungen sowie einem Übergangsmetallsalz bei vermindertem Druck.

Laut EP-B 003 957 läßt sich der Reststyrolgehalt in Styrolatixen durch einen sekundären Redox-Katalysator, bestehend aus einem organischen Hydroperoxid und einem Aktivator wie beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentaamin, herabsetzen.

- 20 In EP-B 028 348 wird ein Verfahren zur Verringerung von Restacrylnitril in Polyacryl-Homo-/Copolymerisaten beschrieben, in dem ein Comonomer, das mit Acrylnitril copolymerisierbar ist, und ein Redox-Katalysator, bestehend aus einem organischen Peroxid und einer reduzierenden Schwermetallverbindung, zur Abreicherung eingesetzt werden.

- Die DE-A 195 29 599 empfiehlt zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen mit niedrigen Restmonomerengehalten eine Nachbehandlungsstufe, die im wesentlichen ein Redox-Initiatorsystem, bestehend aus einem anorganischen Oxidationsmittel und einer Thiocarbonsäure sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze umfaßt und die in einem

- 30 pH-Bereich von 6 bis 10 durchgeführt wird. EP-A 764 699 offenbart die Nachbehandlung wässriger Polymerdispersionen mittels tert.-Butylhydroperoxid, Isoascorbinsäure, Eisen-(II)-sulfat und dem Natriumsalz der Ethylen-diamintetraessigsäure.

Breite Anwendung als Reduktionsmittel finden innerhalb der Redoxsysteme Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze.

- 35 So empfiehlt die DE-A 38 34 734 den Gehalt an Restmonomeren von wässrigen Polymerdispersionen dadurch herabzusetzen, indem man nach Beendigung der Hauptpolymerisationsreaktion ein radikalisches Redoxinitiatorsystem einwirken läßt, dessen Oxidationsmittel organische Peroxide, wie beispielsweise Acetylperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid und dessen Reduktionsmittel eine Sulfinsäure oder deren Alkalimetallsalze, wie beispielsweise das Natriumhydroxymethansulfinat sowie Eisen- und Vanadinsalze umfaßt.

- 40 Zur Abreicherung von Restmonomeren in Methacrylsäuremethylester/Acrylsäure-n-butylester-Dispersionen wird in DE-A 37 18 520 die Nachpolymerisation mit dem Redoxsystem tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat und anschließende Vakuumdestillation vorgeschlagen.

- Gemäß der DE-A 42 32 194 werden für die Reduzierung von Restmonomeren in Perlpolymerisat-Systemen wasserlösliche Redoxinitiatorsysteme verwendet, die aus Oxidationsmitteln, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Ammoniumpersulfat oder tert.-Butylhydroperoxid, Reduktionsmitteln, wie beispielsweise Disulfite, Dithionite, Sulfite oder Thio-

sulfate in Form wasserlöslicher Salze sowie Natriumhydroxymethansulfinat und Übergangsmetallverbindungen aufgebaut sind.

- 45 Für den Einsatz von Carbonylverbindungen bzw. deren Umsetzungsprodukten in der Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen muß von folgendem Stand der Technik ausgegangen werden. Gemäß WO 95/33775 können zur Nachbehandlung von wässrigen Polymerdispersionen Redoxsysteme eingesetzt werden, deren Reduktionsmittel ein Addukt aus Hydrogensulfitanion und einem Keton mit 3 bis 8 C-Atomen und/oder die konjugierte Säure dieses Addukts umfaßt. Die Nachbehandlung wird in Anwesenheit von im wässrigen Medium löslichen Metallverbindungen vorgenommen.

- Die EP-A 767 180 empfiehlt für die Reduktion von Restmonomeregehalten ein Redox-Initiatorsystem aus organischen Hydroperoxiden, die nicht oder nur sehr schlecht in Wasser löslich sind und u. a. Addukten aus Aldehyden mit einer C-Kette mit 4 bis 6 C-Atomen und Bisulfiten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein neues wirksames Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen bereitzustellen. Außerdem soll die Verminderung der Restmonomerenmenge ohne Bildung von Mikrokoagulat erfolgen und sich leicht technisch nutzen lassen.

- 60 Es wurde nun gefunden, daß sich die Menge an Restmonomeren in wässrigen Polymerdispersionen wirksam vermindern läßt, wenn man die Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Zugabe eines Redoxinitiatorsystems durchführt, das im wesentlichen

- a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge
a₁) eines Oxidationsmittels



- worin R^1 Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder eine C_6 - bis C_{12} -Arylgruppe bedeutet, und/oder
 a_2) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und
 b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Reduktionsmittels, hergestellt aus
 b₁) einem Aldehyd



- worin R^2 eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe bedeutet, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, und
 b₂) einem anorganischen Dithionit und
 c) katalytischen Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann

umfaßt.

Das Oxidationsmittel des Redox-Initiatorsystems soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. Im Redoxsystem wird bevorzugt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eingesetzt, aber auch Kaliumperoxid, Natriumperoxid, Natriumperborat sowie weitere in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen. Ferner können beispielsweise auch Ammonium-, Kalium- oder Natriumpersulfat, Peroxydischwefelsäure und deren Salze, Ammonium-, Kalium- oder Natriumperphosphat oder -diperphosphat, Kaliumpermanganat und andere Salze von Persäuren eingesetzt werden. Prinzipiell ebenfalls geeignet sind organische Hydroperoxide, wie beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Es ist jedoch auch möglich, Gemische verschiedener Oxidationsmittel einzusetzen.

Die Menge an zugesetztem Oxidationsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 5, bevorzugt bei 0,002 bis 3, besonders bevorzugt bei 0,003 bis 2, ganz besonders bevorzugt bei 0,01 bis 1 und vorzugsweise bei 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge.

Als Reduktionsmittel sind in der Regel Umsetzungsprodukte aus Aldehyden, insbesondere aliphatischen Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylaryl- und Aryl-Aldehyden mit 1 bis 12 C-Atomen, wie beispielsweise Methanal, Ethanal, Propanal, Butanal, Methylpropanal, Pentanal, 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Hexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, 2-Ethylbutanal, Heptanal, 2-Methylhexanal, 3-Methylhexanal, 4-Methylhexanal, 5-Methylhexanal, 2-Ethylpentanal, 3-Ethylpentanal, Octanal, 2-Methylheptanal, 3-Methylheptanal, 4-Methylheptanal, 5-Methylheptanal, 6-Methylheptanal, 2-Ethylhexanal, 3-Ethylhexanal, 4-Ethylhexanal, 2-n-Propylpentanal, 2-iso-Propylpentanal, Nonanal, Decanal, Undecanal, Dodecanal, Cyclopentylmethanal, Cyclohexylmethanal, Cyclopentylethanal, Cyclohexylethanal, Phenylmethanal und Phenylethanal sowie deren isomeren und/oder mit funktionellen Gruppen substituierten und/oder olefinisch ungesättigten Verbindungen und Gemische davon mit anorganischen Dithioniten, wie beispielsweise Natriumdithionit, Kaliumdithionit, Magnesiumdithionit, Calciumdithionit, Strontiumdithionit, Bariumdithionit und Zinkdithionit oder Gemische davon geeignet.

Aldehyde und Dithionite können im molaren Verhältnis von 0,1 zu 1 bis 1 zu 0,1, bevorzugt von 0,3 zu 1 bis 1 zu 0,3, besonders bevorzugt 0,5 zu 1 bis 1 zu 0,5 und ganz besonders bevorzugt 1 zu 0,5 eingesetzt werden. Dabei werden insbesondere solche Aldehyd/Dithionit-Reduktionsmittel bevorzugt, die eine ausreichende Löslichkeit in wässrigen Medien aufweisen. Bevorzugt werden daher Reduktionsmittel, hergestellt aus Methanal, Ethanal, Propanal, Butanal und/oder Pentanal sowie Natrium- und Kaliumdithionit und besonders bevorzugt Reduktionsmittel aus Ethanal und/oder Propanal mit Natriumdithionit und ganz besonders Reduktionsmittel aus Ethanal und Natriumdithionit verwendet. Die Herstellung des Reduktionsmittels erfolgt dabei bevorzugt vor der Nachbehandlung in einer separaten Reaktionsstufe.

Die Menge an zugesetztem Reduktionsmittel liegt üblicherweise im Bereich von 0,005 bis 5 bevorzugt bei 0,01 bis 3, besonders bevorzugt bei 0,03 bis 2 und ganz besonders bevorzugt bei 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomerenmenge. Auch höhere Mengen an Reduktionsmittel sind möglich, in der Regel aber wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Die für die Nachbehandlung vorteilhaften Metallverbindungen sind üblicherweise vollständig im wässrigen Medium der Polymerdispersion löslich und deren metallische Komponente darüber hinaus in der Lage, in mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen zu können. Die gelösten Metallionen wirken katalytisch und unterstützen die Elektronenübertragungsreaktionen zwischen den eigentlich wirksamen Oxidations- und Reduktionsmitteln. Als gelöste Metallionen kommen prinzipiell Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cobalt-, Titan-, Cer- oder Chromionen in Betracht. Selbstverständlich ist es auch möglich, Gemische verschiedener, sich nicht störender Metallionen, wie beispielsweise das System Fe^{2+}/VSO_4^- , zu verwenden. Bevorzugt werden Eisenionen eingesetzt.

Die gelösten Metallionen werden in katalytischen Mengen, üblicherweise im Bereich 1 bis 1000, bevorzugt 5 bis 500 und besonders bevorzugt 10 bis 100 ppm, bezogen auf die Gesamtmonomerenmasse verwendet.

Die Komponenten des erfindungsgemäß verwendeten Initiatorsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der auf ca. 50 bis 130, bevorzugt 60 bis 120 und besonders bevorzugt auf 80 bis 100°C erhitzten Polymerdispersion bevorzugt bei Normaldruck, gegebenenfalls aber auch bei einem Druck von größer oder kleiner 1 bar (absolut), unter Rühren allmählich gleichzeitig oder nacheinander zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das Oxidationsmittel zugesetzt wird. Besonders günstig ist das gleichzeitige Zudosieren von Oxidations- und Reduktionsmittel über zwei separate Zuläufe. Dabei kann die Zugabe der Initiatorbestandteile beispielsweise von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird das Initiatorsystem jedoch von unten dosiert. Da die optimale Dauer der Initiatorzugabe von der Monomerenzusammensetzung, der Größe des Reaktionsansatzes und der Reaktorgeometrie abhängig ist, ist es zweckmäßig, diese in Vorversuchen zu ermitteln. Abhängig von der gestellten Aufgabe, kann die Dauer der Initiatorzugabe wenige Sekunden bis mehrere Stunden betragen. Besonders günstig ist es, wenn die in katalytischen Mengen eingesetzte Metallverbindung der Polymerdispersion vor der Zugabe des Oxidations- und Reduktionsmittels zugesetzt wird.

Die Nachbehandlung wird üblicherweise bei einem pH-Wert ≤ 8 durchgeführt. Zur pH-Einstellung der Polymerdi-

spersion können prinzipiell Basen, wie beispielsweise Natronlauge, Ammoniakwasser oder Triethanolamin verwendet werden. Für die Nachbehandlung der Polymerdispersion ist ein pH-Bereich von ≥ 2 und ≤ 8 günstig, bevorzugt ist ein pH-Bereich zwischen ≥ 3 und ≤ 7 . Bei der pH-Einstellung mit Basen kann es unter ungünstigen Umständen zu lokalen Bereichen mit kurzfristig höheren pH-Werten kommen, in denen die katalysierenden Metallionen in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe überführt würden. Zur Sicherstellung ausreichender Metallionen-Konzentrationen während der Nachbehandlung ist daher der Zusatz von Komplexiernmitteln, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure und/oder deren jeweiliger Natriumsalze und/oder die Verwendung von stabilen Metallionenkomplexen, wie beispielsweise Eisen-(III)/Natrium-Ethylendiamintetraacetat von besonderem Vorteil.

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen, die durch radikalische Emulsionspolymerisation von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren erhältlich sind.

Als wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen für das erfindungsgemäße Verfahren u. a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise die Olefine Ethylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, α -Methylstyrol, α -Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrate, Vinylaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethylester, -ethyl-, -n-butyl-, -isobutyl- und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrile α,β -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C_{4-8} -konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. Die genannten Monomere bilden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisationsdispersionen in der Regel die Hauptmonomeren, die, bezogen auf die Gesamtmenge der nach dem Verfahren der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation zu polymerisierenden Monomeren normalerweise einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% auf sich vereinen. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen (25°C, 1 atm) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon.

Im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisationsdispersionen werden die vorgenannten, eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisenden Monomeren im Normalfall lediglich als modifizierende Monomere in Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, von weniger als 50 Gew.-%, in der Regel 0,5 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wässrigen Polymerisationsdispersionen erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweierwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylat sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1-C_8 -Hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden im Fall von ausschließlich nach der Methode der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation erzeugten wässrigen Polymerisationsdispersionen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, meist in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% einpolymerisiert.

Die Herstellung wässriger Polymerdispersionen ist vielfach beschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, S. 659 ff (1987); D. C. Blackley, in High Polymer Latexes, Vol. 1, S. 35 ff (1966); Emulsion Polymerisation, Interscience Publishers, New York (1965) und Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, F. Hölscher, Springer-Verlag, Berlin (1969)]. Sie erfolgt durch Emulsionspolymerisation von wenigstens eine olefinisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen. In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und bevorzugt 60 bis 120°C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiernmitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% der Gesamtmonomerenmenge eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion zur Verminderung der Restmonomerenmenge erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der radikalischen Emulsionspolymerisation zu

mindestens 95 und bevorzugt mindestens 98 bis 99 Gew.-% umgesetzt wurde. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und bei der Nachbehandlung sind im allgemeinen verschieden. So erfolgt während der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht, während dieser bei der Nachbehandlung generell aufgrund der geringen Monomerkonzentration und mangels wachsender Oligomerradikale sehr schwierig verläuft. Bei der Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen sind daher in der Regel für die Hauptpolymerisation und die Nachbehandlung unterschiedliche Initiatorsysteme erforderlich.

Wie die Verfahren der radikalischen Polymerisation generell, erfolgt auch das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel unter Inertgasatmosphäre (z. B. N₂, Ar).

Selbstverständlich ist es möglich, die nachbehandelnden wässrigen Polymerdispersionen einer Inertgas- und/oder Wasserdampfstrippung zuzuführen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden radikalischen Redoxinitiatorsysteme ermöglichen eine wirksame Restmonomerenabsenkung in relativ kurzer Zeit. Ferner ist von Bedeutung, daß das erfindungsgemäß beanspruchte Reduktionsmittel in der Regel wässrigen Polymerdispersionen als Konservierungsmittel zuzusetzende Microcide in vorteilhafter Weise nicht zu reduzieren vermag, weshalb eine Anwendung desselben im Überschuß die diesbezügliche Qualität der wässrigen Polymerdispersion nicht mindert.

Beispiele

Beispiel 1

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg Styrol-Saatlatex (34 Gew.-% in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 45 g Natriumlaurylsulfat, 225 g Dowfax® 2A1 (Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäurenatriumsalz), 75 g Natriumhydroxid, 150 g Natriumperoxydisulfat und 46,755 kg Wasser bei 80°C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

1298 g dieser Dispersion setzte man 52 g destilliertes Wasser zu, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50% resultierte. Die auf 50 Gew.-% verdünnte Dispersion enthielt 7069 ppm n-Butylacrylat, 720 ppm Styrol und 2900 ppm Acrylsäure. In der Nachbehandlung erhitze man die wässrige Polymerdispersion auf 85°C und setzte dann 0,02 g Eisen-EDTA-Komplex-Natriumsalz zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 1,01 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und
- b) 30 g einer Lösung, hergestellt aus 0,76 g einer wässrigen 89 Gew.-%igen Natriumdithionit-Lösung, 0,32 g Acetaldehyd (Ethanal) und 28,9 g Wasser

in zwei getrennten Zulaufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 20 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	720	7069	2900
60	271	3840	
120	2	256	
240	2	249	80

Beispiel 2

Eine Styrol/n-Butylacrylat-Dispersion, durch radikalische Polymerisation aus 23 kg Styrol, 25 kg n-Butylacrylat, 2 kg Acrylsäure, 1,2 kg Styrol-Saatlatex (34 Gew.-% in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 45 g Natriumlaurylsulfat, 225 g Dowfax® 2A1 (Dodecylphenoxybenzoldisulfonsäurenatriumsalz), 75 g Natriumhydroxid, 150 g Natriumperoxydisulfat und 46,755 kg Wasser bei 80°C hergestellt, wies einen Feststoffgehalt von 52 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,3 auf.

1298 g dieser Dispersion setzte man 52 g destilliertes Wasser zu, so daß eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50% resultierte. Die auf 50 Gew.-% verdünnte Dispersion enthielt 7522 ppm n-Butylacrylat, 778 ppm Styrol und 2900 ppm Acrylsäure. In der Nachbehandlung erhitze man die wässrige Polymerdispersion auf 85°C und setzte dann 0,02 g Eisen-EDTA-Komplex-Natriumsalz zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 0,68 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und
- b) 30 g einer Lösung, hergestellt aus 0,51 g einer wässrigen 89 Gew.-%igen Natriumdithionit-Lösung, 0,21 g Ace-

taldehyd (Ethanal) und 29,3 g Wasser

in zwei getrennten Zulaufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 10 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden n-Butylacrylat- und Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch, die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit Min	Styrol ppm	n-Butylacrylat ppm	Acrylsäure ppm
0	778	7522	2900
60	298	4326	
120	2	923	
240	2	289	10

Beispiel 3

Eine Styrol/Butadien-Dispersion wurde durch radikalische Polymerisation aus 6 kg Styrol, 8,4 kg 1,3-Butadien, 3,6 kg Acrylsäure, 0,41 kg Styrol-Saatlatex (34 Gew.-% in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm), 135 g Texapon® NSO (Natriumlaurylthersulfat mit durchschnittlich 2,5 Ethylenoxidentheiten), 15 g Natriumhydroxid, 110 g Natriumperoxodisulfat und 18,28 kg Wasser bei 82°C hergestellt. Überschüssiges 1,3-Butadien entfernte man, indem man der auf 68°C abgekühlten Dispersion unter Rühren 2 bar Stickstoff aufpresste, entspannte und einen leichten Unterdruck (750 mbar absolut) anlegte und diesen Vorgang automatisiert ca. 1500-mal wiederholte. Nach 4 Stunden wurde eine Dispersion erhalten, die einen Feststoffgehalt von 51,3 Gew.-%, einen pH-Wert von 4,8 und Restmonomerengehalte von 1845 ppm Styrol und 280 ppm Acrylsäure aufwies.

In der Nachbehandlung erhitze man 1350 g dieser wässrigen Polymerdispersion auf 85°C und setzte 0,02 g Eisen-EDTA-Komplex-Natriumsalz zu. Unter Rühren wurden anschließend gleichzeitig

- a) 30 g einer 0,69 Gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und
- b) 30 g einer Lösung, hergestellt aus 0,52 g einer wässrigen 89 Gew.-%igen Natriumdithionit-Lösung, 0,22 g Acetaldehyd (Ethanal) und 29,3 g Wasser

in zwei getrennten Zulaufen mit einer Zulaufgeschwindigkeit von jeweils 20 g pro Stunde eindosiert. Die dabei resultierenden Styrol-Restmengen wurden gaschromatographisch und die Acrylsäure-Restmengen mittels HPLC bestimmt. Die in der Nachbehandlung erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Restmonomerenmengen der wässrigen Polymerdispersion in der Nachbehandlung

Zeit Min	Styrol ppm	Acrylsäure ppm
0	1845	280
60	1072	
120	770	
180	759	10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Nachbehandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen
 - a) 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge
 - a₁) eines Oxidationsmittels

R¹OOH,

- worin R^1 Wasserstoff, eine C_1 - bis C_8 -Alkyl- oder eine C_6 - bis C_{12} -Arylg- bedeutet, und/oder
 a₂) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und
 b) 0,005 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge eines Reduktionsmittels, hergestellt aus
 b₁) einem Aldehyd

5



- worin R^2 eine C_1 - bis C_{12} -Alkylgruppe bedeutet, die funktionelle Gruppen enthalten und/oder olefinisch ungesättigt sein kann, und
 b₂) einem anorganischen Dithionit und

10

c) katalytische Mengen eines mehrwertigen Metallions, das in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel eine anorganische Verbindung ist.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 eine Methylgruppe ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Reduktionsmittel Aldehyd und Dithionit im molaren Verhältnis von 0,1 zu 1 bis 1 zu 0,1 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des Reduktionsmittels Natriumdithionit verwendet.

20

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxidationsmittel und das Reduktionsmittel der Polymerdispersion während der Nachbehandlung gleichzeitig in separaten Zulaufen zuführt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallionen der Polymerdispersion in der Nachbehandlung vor dem Oxidations- und Reduktionsmittel zusetzt.

25

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrwertiges Metallion Eisenionen einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Eisenionen in komplexierter Form zusetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Polymerdispersion während der Nachbehandlung 50 bis 130°C beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung im Überdruck, bei Normaldruck (1 bar absolut) oder im Unterdruck durchführt.

30

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Polymerdispersion während der Nachbehandlung ≥ 2 und ≤ 8 ist.

35

40

45

50

55

60

65

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)